Beitrag zur Kenntnis der Carbomethoxyverbindungen der Phenolcarbonsäuren und ihrer Verwendung für Synthesen. Verbindungen von Chinon mit Aminosäureestern.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Hans Schrader

aus Schwante (Ost-Havelland).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der Promotion: 1. August 1910.

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer.**

Prof. Dr. **Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW., Mittelstraße 39.

Meinem Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0100

Beitrag zur Kenntnis der Karbomethoxyverbindungen der Phenolkarbonsäuren und ihrer Verwendung für Synthesen.

Schon bei seinen Arbeiten über die Aminosäuren hatte sich Emil Fischer der Chlorkohlensäureester, im besonderen des Chlorkohlensäureäthylesters, bedient, um die leicht veränderliche Aminogruppe durch Anlagerung der Karbäthoxygruppe zu schützen[1]. Behandelt man nämlich die Aminosäuren in wässrig-alkalischer Lösung mit dem erwähnten Reagenz, so erhält man leicht die entsprechenden Karbäthoxyderivate, die durch Thionylchlorid in die Karbäthoxysäurechloride verwandelt werden. Diese Chloride lassen sich mit Aminosäureestern zu Karbäthoxypolypeptiden verkuppeln, und man könnte auf diesem Wege zu Polypeptiden gelangen, wenn nicht alle Versuche fehlgeschlagen wären, die Karbäthoxygruppe wieder abzuspalten.

Vor zwei Jahren nun wurde diese Methode der Karbomethoxylierung von demselben Forscher auf die Phenolkarbonsäuren übertragen und hat dank der Leichtigkeit, mit der sich bei diesen Verbindungen die Phenolgruppen regenerieren lassen, zu den Erfolgen geführt, die bisher in 4 Abhandlungen unter dem Titel: „Ueber die Karbomethoxy-

1. E. Fischer, Aminosäuren, Polypeptide und Proteïne S. 302 bis 304, 26.

derivate der Phenolkarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen[2]“ veröffentlicht worden sind.

Bekanntlich lassen sich die Phenolkarbonsäuren durch die Chloride des Phosphors nicht in ihr Chlorid verwandeln, sondern es entstehen statt dessen phosphorhaltige Produkte. Behandelt man aber diese Säuren in kalter alkalischer Lösung mit Chlorkohlensäuremethylester, so gehen die Phenolgruppen in Karbomethoxygruppen über, und man kann nun leicht die Karboxylgruppe durch Phosphorpentachlorid chlorieren. Auf diese Weise wurden die Karbomethoxy-Säuren und -Säurechloride der p-Oxybenzoesäure, Protecatechusäure, Vanillinsäure und Gallussäure dargestellt.

Bei Phenolkarbonsäuren, die eine Oxygruppe in Orthostellung zum Karboxyl besitzen, führt die Behandlung in wässrig-alkalischer Lösung nicht zum Ziel, wohl aber gelingt die Karbomethoxylierung, wenn man das Alkali durch eine Lösung von Dimethylanilin in Benzol ersetzt. So wurde die Karbomethoxysalicylsäure, ferner die Dikarbomethoxy-Gentisinsäure und -β-Resorcylsäure aus den betreffenden, auf gewöhnliche Weise dargestellten Monokarbomethoxyverbindungen erhalten.

Im Gegensatz zu diesen Beispielen kann man die o-Cumarsäure als Natronsalz in wässriger Lösung karbomethoxylieren und dann in das entsprechende Chlorid überführen.

Bei der Phloroglucin- und Pyrogallolkarbonsäure ließen sich trotz Anwendung von Dimethylanilin nicht alle Oxy-

---

2. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2875; **42**, 215, 1015. Ann. d. Chemie **372**, 32. Siehe auch Ann. d. Chemie **371**, 303.

gruppen durch Karbomethoxygruppen ersetzen; die Behandlung in wässrig-alkalischer Lösung mit Chlorkohlensäuremethylester führte, übereinstimmend mit den Erfahrungen bei der Gentisin- und β-Resorcyl-Säure, bei der ersteren Säure zu einer Monokarbomethoxyphloroglucinkarbonsäure, bei der letzteren zu einer Dikarbomethoxypyrogallolkarbonsäure. Es blieben offenbar die Orthooxygruppen unangegriffen; und hier verhalf auch die Einwirkung des Chlorkohlensäuremethylesters in Dimethylanilin - Benzollösung nicht zum Ziel. Analog werden sich vielleicht die 2,6-Dioxybenzoesäure und Brenzkatechin-o-karbonsäure gegen die Karbomethoxylierung verhalten.

Die Chloride dieser Karbomethoxyphenolkarbonsäuren sind mannigfacher Umsetzungen fähig, wie sie ähnlich das Benzoylchlorid zeigt. Sie lassen sich verkuppeln mit anderen Phenolkarbonsäuren, Aminosäuren, aromatischen Aminen. Auch kann man mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Methode zu Ketonen gelangen. Diese neuen Karbomethoxyverbindungen unterscheiden sich, wie schon erwähnt, von den Karbäthoxyaminosäuren vorteilhaft dadurch, daß sich ihre Karbomethoxygruppen leicht durch Alkali verseifen lassen, und so die Oxygruppen regeneriert werden können.

Verkuppelt man die Chloride mit den Natriumsalzen der Phenolkarbonsäuren, so erhält man esterartige Produkte, die bei vorsichtiger Verseifung in die entsprechenden Oxyderivate übergehen. Es ist gelungen, 4 Moleküle der p-Oxybenzoesäure zur Tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure zu vereinigen. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Solventien unlöslich; aus Oxaläthylester oder Benzoesäuremethylester kann man sie kristallisiert erhalten. Aehnlich, aber leichter

löslich und tiefer schmelzend ist die Vanilloyl-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure. Im Hinblick auf die Polysaccharide und Polypeptide nennt E. Fischer diese Körper Depside (von δέψειν gerben), da manche in der Natur als Gerbstoffe vorzukommen scheinen. In der Tat hat neulich Nierenstein aus dem optisch-aktiven Tannin des Handels mit Hilfe der Karbomethoxylierung eine inaktive Digallussäure isoliert[3], und ferner die Ellagengerbsäure durch Reinigen nach derselben Methode kristallisiert erhalten[4]. Von Ketonen wurde aus dem Karbomethoxy-p-oxybenzoylchlorid das p-Oxybenzophenon, aus dem Dikarbomethoxy-β-resorcylchlorid das 2.4-Dioxybenzophenon, aus dem Trikarbomethoxygalloylchlorid das 3.4.5-Trioxybenzophenon dargestellt, indem man die betreffenden Chloride in Benzol-schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid behandelte und die entstehenden Karbomethoxyketone durch Verseifen in die Oxyketone überführte.

Meine Aufgabe sollte es sein, diesen Darstellungen analog über das Trikarbomethoxypyrogallolkarbonsäurechlorid das 2.3.4-Trioxybenzophenon darzustellen und so zu entscheiden, ob dem Alizaringelb A diese bisher angenommene Formel zukäme[5]. Dieser Plan konnte jedoch, wie schon oben angedeutet wurde, nicht ausgeführt werden. Die Pyrogallolkarbonsäure läßt sich leicht durch Behandlung ihres Natronsalzes in wässriger Lösung mit Chlorkohlensäuremethylester in die Dikarbomethoxyverbindung ver-

3. Ber. d. d. chem. Ges. 43, 628.
4. Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1267.
5. E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1016.

wandeln, aber bei dem weiteren Verfahren in Dimethylanilin-Benzollösung erhält man ein Produkt, das zwar der Formel, nicht aber seinem Verhalten nach die gesuchte Säure ist. Nach mannigfachen Versuchen wurde die Arbeit aufgegeben. Inzwischen ist auf anderem Wege ein Schluß auf die Struktur des Alizaringelbs A gezogen worden[6], ein einwandsfreier Beweis steht jedoch noch aus.

Karbomethoxylierung der Pyrogallolkarbonsäure.

Dikarbomethoxypyrogallolkarbonsäure.

$C_6H_2(OH).(O.COO.CH_3)_2.COOH.$

In eine dreihalsige Woulfsche Flasche schüttet man 10 g bei 110° getrockneter Pyrogallolkarbonsäure und verdrängt die Luft durch Wasserstoff, der durch den mittleren Tubus ein- und austritt. Die beiden anderen Hälse sind durch einen kleinen und einen großen Tropftrichter verschlossen. Durch den letzteren gibt man nach Verdrängung der Luft 235,3 ccm n-Natronlauge (4 Mol.), und schüttelt, bis die Säure gelöst ist. Dann kühlt man in Eis und tropft 16,7 g Chlorkohlensäuremethylester (3 Mol.) durch den kleinen Trichter unter Schütteln im Laufe einer Viertelstunde hinzu. Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei von braun über braunviolett in hellgelb über.

Nach $^1/_2$stündigem Stehen in Eis unter öfterem Umschütteln gießt man die Flüssigkeit in ein Gemisch von 200 ccm Wasser und 50 ccm etwa 20 %iger Salzsäure. Beim Aufbewahren in Eis ist das Oel nach einer Stunde völlig erstarrt und wird nun in der Reibschale mit angesäuertem

6. Motylewski, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3151.

Wasser zerrieben, darauf abgesaugt und mit Wasser gewaschen; dann mit Filtrierpapier abgepreßt und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute: 14,8—15,5 g (ber. 16,8 g).

Zur völligen Reinigung wurden 0,5 g Substanz in 10 ccm heißem Benzol gelöst, mit etwa 0,05 g Tierkohle gekocht, filtriert, wenig eingedampft und abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle (0,3 g) wurden im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Von dieser Substanz wurden 0,1132 g bei 80° unter 12 mm zwei Stunden über Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei der Wiederholung des Trocknens war die Abnahme 0,1 mg. Darauf wurden durch Analyse folgende Zahlen erhalten:

0,1036 g Subst.: 0,1756 g CO_2; 0,0320 g H_2O.

Für $C_{11}H_{10}O_9$ (286,08):

Ber.: C 46,14; H 3,52.

Gef.: C 46,23; H 3,46.

Schon in der Kälte löst sich die Substanz leicht in Essigäther, Aceton, Alkohol, Chloroform, Aether; auch von warmem Benzol wird sie ziemlich leicht aufgenommen. Kochendes Ligroin vermag nur wenig zu lösen. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid permanganatähnlich gefärbt. In Sodalösung löst sie sich leicht unter Kohlensäureentwicklung. Sie schmilzt unter Zersetzung (Gasentwicklung) gegen 138° (korr.) nach vorherigem Sintern von 134° ab.

Bei den Versuchen, die Substanz zu chlorieren, gelang es nicht, ein phosphorfreies Produkt zu erhalten. Die Versuche, eine der Dikarbomethoxyverbindung entsprechende

Tri-Verbindung darzustellen, führten nicht zum Ziel. Es wurde zwar ein Körper erhalten, der der Formel nach mit jener Verbindung identisch war und keine Färbung mit Eisenchlorid gab, doch löste er sich nicht in Sodalösung, ein Zeichen, daß die Karboxylgruppe durch Einführung der dritten Karbomethoxygruppe beeinflußt worden ist.

Man erhält den Körper folgendermaßen: 2 g der Di-Verbindung werden in 40 ccm Benzol und 3,4 g Dimethylanilin (4 Mol.) gelöst, unter Eiskühlung 1,4 g Chlorkohlensäuremethylester (2 Mol. = 1,32 g) in 10 ccm Benzol dazugetropft. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur hat sich ein braunes Oel am Boden gesammelt, (wahrscheinlich salzsaures Dimethylanilin, da es sich in Wasser löst). Die Benzollösung wird dreimal mit 30 ccm etwa 10 %iger Salzsäure durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, abgehoben und durch ein trockenes Filter gegossen. Bei 22° Badtemperatur unter 12 mm eingedampft, hinterläßt sie ein braunes Oel, das sich in warmem Alkohol löst und nach dem Abkühlen mit Eisenchlorid keine Färbung gibt.

Versetzt man die zur Hälfte eingedampfte Benzollösung mit Petroläther, so fallen Oeltröpfchen aus, die sich nur in einem Falle beim Abkühlen in Eis in Kristalle umwandelten. Dieselben wurden abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, dann 12 Stunden im Vakuumexsikkator getrocknet. Nach weiteren 24 Stunden zeigte sich keine Gewichtsabnahme.

0,1698 g Subst.: 0,2816 g CO_2; 0,0545 g H_2O.

Für $C_{13}H_{12}O_{11}$ (344,1):

Ber.: C 45,33; H 3,52.

Gef.: C 45,23; H 3,59.

Die Substanz schmolz gegen 79° (korr.) unter vorherigem geringen Sintern. Sie ist schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol, Essigäther, Chloroform.

Derivate der o-Cumarsäure.

Wie oben erwähnt, sind von Emil Fischer mit Hilfe der Karbomethoxysäurechloride Verbindungen der Phenolkarbonsäuren mit Glykokoll dargestellt worden, nämlich die p-Oxyhippursäure, das Vanilloylglycin und die Salicylursäure. Bei der letzteren findet man 2 Arten der Darstellung beschrieben[7]: Entweder trägt man in die ätherische Lösung von 1 Mol. Karbomethoxysäurechlorid 2 Mol. Glykokollester ein. Es scheidet sich 1 Mol. Glykokollesterchlorhydrat aus, während das Kupplungsprodukt im Aether gelöst und bleibt nach dem Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels durch Verseifen mit Natronlauge in das Endprodukt übergeführt wird. Oder man behandelt das Natronsalz des Glykokolls in wässriger Lösung mit dem Karbomethoxysäurechlorid und bindet die entstehende Salzsäure durch 1 Mol. Natronlauge. Zum Schluß wird das in Lösung vorhandene Zwischenprodukt direkt verseift. Beide Methoden konnte ich auf die Darstellung des Cumaroylglycins übertragen. Da die Zwischenprodukte nicht kristallisierten, wurden sie nicht weiter untersucht. Bei der zweiten Methode muß das Karbomethoxycumarsäurechlorid in Aether gelöst und unter guter Kühlung zugegeben werden, da es gegen Wasser recht empfindlich ist. Das Cumaroylglycin

7. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 220—221.

bildet schöne rhombenähnliche Kristalle, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen und sich wie die Cumarsäure in Alkali mit gelber Farbe lösen. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird es in Hydrocumaroylglycin verwandelt; der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 124°. Unterwirft man die geschmolzene Substanz der Destillation, so geht bei 146° unter 11 mm Druck ein wasserhelles Oel über, während eine gelbe kristallinische Masse zurückbleibt. Die nähere Untersuchung zeigte, daß das Hydrocumaroylglycin bei der Destillation teilweise in Hydrocumarin und Glycin gespalten wird, wie es die Formel veranschaulicht:

$$\underset{\text{Hydrocumaroylglycin}}{(OH)C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH} =$$

$$\underset{\text{Hydrocumarin}}{C_6H_4.CH_2.\overset{.O\quad .CO}{\overset{\diagdown\ \diagup}{CH_2}}} + \underset{\text{Glycin}}{NH_2CH_2COOH}$$

Während man von der o-Cumarsäure das normale Dibromadditionsprodukt nicht erhalten konnte[8], läßt sich die analoge Verbindung der Karbomethoxy-o-Cumarsäure leicht darstellen, indem man den Körper in Brom-Chloroformlösung suspendiert und das Gemisch dem Licht aussetzt. Der Verlauf der Reaktion wird, wie im allgemeinen bei Bromadditionen, durch Licht stark beschleunigt. Merkwürdigerweise wird bei der nahestehenden o-Nitrozimtsäure der Verlauf der gleichen Reaktion durch Belichtung verzögert[9], so daß im Sonnenlicht so gut wie gar keine Addition stattfindet.

---

8. Ebert, Ann. d. Chemie 226, 352.
9. Friedländer, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2257.

Cumaroylglycin.

$(OH).C_6H_4.CH:CH.CO.NH.CH_2.COOH.$

Aus Glykokollester.

10 g Karbomethoxycumaroylchlorid[10], in 150 ccm trockenem Aether gelöst, werden unter beständigem Schütteln zu einer in Kältemischung stehenden Lösung von 10,7 g Glykokollester ($2^1/_2$ Mol.) in 100 ccm Aether gegeben. Darauf wird die schwach alkalische Lösung mit ätherischer Salzsäure angesäuert, das ausgefallene Chlorhydrat abgesaugt und mit 20 ccm Aether ausgewaschen. Die Aetherlösung wird nebst der Waschflüssigkeit mit 30 ccm 30 %iger Natronlauge in 100 ccm Wasser (ber. 166,3 ccm n-Natronlauge, 4 Mol.), 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die abgehobene gelbe Lösung wird dann $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, um die Karbomethoxygruppe ganz abzuspalten. Säuert man nun die eisgekühlte Lösung mit 30 %iger Salzsäure an, so entweicht stürmisch Kohlendioxyd, und bald scheiden sich Kristalle aus, die sich beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab schnell vermehren. Nach $^1/_2$stündigem Stehen in der Kälte wird der Niederschlag abgesaugt, mit 10 ccm Wasser und wenig Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute beträgt 8 g oder 87 % der Theorie.
oder 87 % der Theorie.

Aus Glykokoll.

Zu einer bis zum Gefrieren abgekühlten Lösung von 3,5 g Glykokoll (ber. 3,1 g) in 46,6 ccm n-Natronlauge gibt man abwechselnd und unter beständigem starken Schütteln

10. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 227.

und sorgfältiger Kühlung mit einer Kältemischung in je 5 Portionen eine Lösung von 10 g Karbomethoxycumaroylchlorid in 100 ccm trockenem Aether und 41,6 ccm n-Natronlauge im Laufe von 40 Minuten. Darauf läßt man unter häufigem Schütteln auf Zimmertemperatur erwärmen, filtriert die abgehobene wässrige Lösung, fügt 20 ccm 30%iger Natronlauge hinzu und erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Die abgekühlte Lösung säuert man mit 30%iger Salzsäure an, saugt den Kristallniederschlag nach einer Stunde ab, löst ihn in 75 ccm kochendem 50%igen Alkohol und filtriert. Nach 2 Stunden saugt man die ausgefallene Substanz ab, wäscht mit wenig reinem Alkohol und Aether und erhält so 7,8 g, also 84,9% der Theorie.

Zur Reinigung wurde die Verbindung einmal aus Wasser, einmal aus absolutem Alkohol umkristallisiert, jedesmal mit Alkohol und Aether gewaschen. Die zerriebenen Kristalle wurden zweimal je eine Stunde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet; das zweite Mal zeigte das Gewicht keine Abnahme.

0,1645 g Subst.: 0,3600 g CO_2; 0,0784 g H_2O.

0,3073 g Subst.: 16,2 ccm N über 50%iger Kalilauge (19,2°, 755 mm).

Für $C_{11}H_{11}O_4N$ (221,1):

Ber.: C 59,70; H 5,02; N 6,34.

Gef.: C 59,68; H 5,33; N 6,12.

Die Substanz kristallisiert gut aus Wasser und Alkohol in rhombenähnlichen Blättchen und Prismen. Sie ist schwer löslich in Essigäther, unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether. In Alkali löst sie sich leicht mit gelber Farbe und wird durch Säuren in gefiederten Kristallen wieder ausgefällt.

Sie schmilzt gegen 227° (korr.) unter Schäumen und Gelbfärbung nach vorherigem Sintern von 218° ab. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung einen Augenblick blau, dann erscheint eine schmutzig bläuliche Trübung; nach einiger Zeit fällt ein gelblicher Niederschlag aus.

Hydrocumaroylglycin.

$(OH)C_6H_4.CH_2.CH_2CO.NH.CH_2.COOH$.

10 g Cumaroylglycin werden in 45 ccm 2 n-Natronlauge gelöst und in Eis gekühlt, dazu gibt man in 5 Teilen 75 g dreiprozentiges Natriumamalgam im Laufe einer halben Stunde und schüttelt, bis die gelbe Flüssigkeit entfärbt ist. Dann filtriert man, kühlt in Eis und säuert mit 30%iger Salzsäure an. Das ausfallende ölige Produkt erstarrt sofort beim Anreiben. Nach einer Stunde haben sich in der Kälte etwa 7,5 g Substanz ausgeschieden. Durch Ausschütteln mit Essigäther kann man weitere 1,2 g gewinnen, die beim Abdunsten als ölige, bald erstarrende Masse zurückbleiben.

Für die Analyse wurde aus heißem Wasser umkristallisiert oder in heißem Essigester gelöst, filtriert und mit Benzol bis fast zur Trübung versetzt; darauf geimpft und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Die brockenartigen Kristalle wurden zerrieben, mit wenig Benzol gewaschen und bei 56° über Phosphorpentoxyd bei 12 mm Druck zur Konstanz getrocknet.

0,1611 g Subst.: 0,3513 g CO_2; 0,0881 g H_2O.

0,1546 g Subst.: 0,3361 g CO_2; 0,0812 g H_2O.

0,1664 g Subst.: 9,0 ccm N über 50%iger Kalilauge (22°, 741 mm).

Für $C_{11}H_{13}O_4N$ (223,12):

Ber.: C 59,16; H 5,87; N 6,28.

Gef.: C 59,47; H 6,12; N 6,10.

Gef.: C 59,29; H 5,88; —

Die Substanz ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, leicht löst sie sich in Alkohol, Aceton und Essigester, noch leichter in Methylalkohol, schwerer dagegen in Aether, sehr schwer in Benzol, Ligroin, Chloroform.

Sie schmilzt bei 124° (korr.) nach vorherigem geringen Sintern. Bei längerem Aufbewahren verändert sich die Substanz zum Teil. Während sie sich nämlich frisch dargestellt in Natronlauge farblos löst, zeigen die Lösungen älterer Präparate die gelbe Farbe der alkalischen Cumarsäurelösung. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhält man wieder ein reines Präparat mit altem Schmelzpunkt.

Spaltung durch Erhitzen.

4 g Hydrocumaroylglycin wurden im Destillationskolben, der in ein Oelbad tauchte, zum Schmelzen erhitzt (Bad 150°), der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und die Badtemperatur auf 165° gesteigert. Im Laufe von 20 Minuten gingen 2,4 g eines farblosen, wenig trüben Oeles über, das unter 11 mm Druck bei 146° konstant siedet und stark nach Cumarin riecht. Eine Probe Hydrocumarin aus Hydrocumarsäure zeigte denselben Siedepunkt. Das Oel wurde noch zweimal destilliert und ergab dann bei der Analyse folgende auf Hydrocumarin stimmende Zahlen:

0,1526 g Subst.: 0,4075 g CO_2; 0,0756 g H_2O.

Für $C_2H_8O_2$ (148, 06):
Ber.: C 72,94; H 5,45.
Gef.: C 72,83; H 5,54.

In Eis erstarrte das Oel, die Kristalle schmolzen bei etwa 25°. In kochender Natronlauge löste es sich; nach dem Ansäuern schieden sich nach einiger Zeit Kristalle von Hydrocumarsäure mit dem Schmelzpunkt 85—86° aus.

Der gelbe kristallinische Rückstand im Destillationskolben wog 1,6 g. Nach dem Auslaugen mit 10 ccm kaltem Wasser blieb eine geringe Menge gelber Substanz zurück, die nicht weiter untersucht wurde. Der Auszug wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der braune Rückstand mit 4 ccm Wasser heiß aufgenommen, von wenig grünlichem Rückstand abfiltriert, auf 10 ccm verdünnt und zweimal mit Tierkohle gekocht. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt und mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. In Eis fielen 0,4 g Kristalle aus. Sie schmolzen über 230° und zersetzten sich dabei. Durch die Ueberführung in Hippursäure wurden sie als Glykokoll identifiziert: Nach der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge und darauffolgendem Ansäuern fielen Kristalle aus, die den Schmelzpunkt der Hippursäure, 187°, zeigten.

Dibromkarbomethoxycumarsäure.

$CH_3.COO.O.C_6H_4.CHBr.CHBr.COOH.$

10 g Karbomethoxy-o-cumarsäure[11] werden in eine Mischung von 7,3 g Brom (ber. 7,20 g) und 60 ccm trockenem

11. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 226.

Chloroform, die sich in einer Stöpselflasche von 100 ccm Inhalt befindet, unter Schütteln eingetragen und das Gemisch dem Licht, womöglich der Sonne, ausgesetzt. Bei guter Bestrahlung ist in 5 Minuten die Substanz unter Bildung der Bromverbindung gelöst und die Flüssigkeit fast entfärbt. Man gibt Petroläther hinzu bis zur Trübung, dann allmählich mehr bis zur vollständigen Fällung. Die Kristalle werden zerrieben, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Um die Verbindung für die Analyse zu reinigen, wurde eine bei 30° gesättigte Chloroformlösung mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt, von wenig ausgefallenem Oel abfiltriert und weiter durch langsames Hinzufügen von Ligroin die Substanz im Laufe einer Stunde ausgefällt. Die Kristallbrocken wurden zerrieben, abgesaugt, mit Ligroin und Petroläther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet.

0,1711 g Subst.: 0,2153 g CO_2; 0,0423 g H_2O.

0,1313 g Subst.: 0,1292 g AgBr.

Für $C_{11}H_{10}O_5Br_2$ (382,00):

Ber.: C 34,56; H 2,64; Br 41,85.

Gef.: C 34,32; H 2,77; Br 41,88.

Die Substanz schmilzt bei 146° (korr.) ohne Gasentwicklung nach vorherigem Sintern von 137° ab. Bei etwa 200° beginnt sie sich unter Entwicklung von Bromdämpfen zu zersetzen.

Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Essigester, Benzol, Aceton; ziemlich leicht in Chloroform, schwer löslich in heißem Ligroin, in Petroläther fast, in Schwefelkohlenstoff ganz unlöslich. Sie kristallisiert gut aus

Tetrachlorkohlenstoff. 1 g Substanz braucht etwa 9,5 ccm kochendes Lösungsmittel. Daraus kristallisieren in 12 Stunden 0,9 g.

Sie löst sich leicht und ohne Farbe in 1 Molekül n-Natronlauge. Ein Ueberschuß von Alkali färbt die Lösung gelb. Erwärmt man die farblose Lösung, so scheidet sie ein Oel aus, und es beginnt lebhafte Gasentwicklung.

Die Addition von Brom an die Karbomethoxycumarsäure verläuft auch in Eisessiglösung glatt unter guter Ausbeute, doch ist das Verfahren nicht so schnell.

Folgender Versuch zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Bromaddition von der Belichtung: 5 g Karbomethoxycumarsäure wurden unter Umschütteln in eine Lösung von 3,75 g Brom in 30 ccm Chloroform eingetragen und 14 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Es schien keine Einwirkung stattgefunden zu haben. Die Kristalle schwammen ungelöst in der bromfarbigen Flüssigkeit. Darauf wurde das Gemenge der Morgensonne (Mitte November) von 9^{30}—9^{45} unter häufigem Umschütteln ausgesetzt. In dieser Zeit trat völlige Lösung ein; die Flüssigkeit war fast entfärbt.

Verbindungen von Chinon mit Aminosäureestern.

Uebergießt man Chinon mit Glykokollester, so entstehen unter heftiger Reaktion dunkel gefärbte harzige Substanzen. Mäßigt man aber die Einwirkung, indem man die Komponenten in alkoholischer Lösung unter Abkühlung zu einander bringt, so färbt sich die Mischung bald tiefrot, und es beginnt die Abscheidung von roten Kristallen, die nach einer Stunde so gut wie beendet ist[1].

Durch die Analyse wurde für die Verbindung die Formel $C_{14}H_{18}O_6N_2$ ermittelt, die mit der theoretischen Auslegung im Einklang steht, daß sich ein Molekül Chinon mit zwei Molekülen Glykokollester unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff verbindet, wie es die Gleichung darstellt:

$$\underset{\text{Chinon}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{Glykokollester}}{2C_4H_9O_2N} = C_{14}H_{18}O_6N_2 + 4H.$$

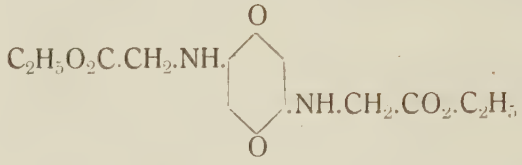
Ein anderer Teil des Chinons wirkt als Oxydationsmittel und geht dabei durch die Aufnahme des Wasserstoffs in Hydrochinon über, das aus der Mutterlauge in reichlicher Menge neben anderen Produkten isoliert wurde.

Dieser Vorgang ist ganz analog der Bildung von Di-

---

1. Die ersten Versuche über die Bildung dieses Körpers wurden im Auftrage von Herrn Geheimrat E. Fischer von Herrn Dr. Köpke ausgeführt.

anilidochinon[2], bei welcher anstatt des Glykokollesters sich zwei Moleküle Anilin mit Chinon verbinden, während gleichfalls der Wasserstoff durch Chinon oxydiert wird. Auf Grund dieser Analogie möchte ich das Glykokollesterprodukt durch die Formel



darstellen und ihm den Namen Diäthylester des Diglycinochinons geben.

Aus Chinon und Alaninester sowie Toluchinon und Glykokollester wurden ähnliche Produkte erhalten, die sich durch größere Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien auszeichnen.

Diäthylester des Diglycino-chinons.

Zu einer durch Kältemischung sorgfältig gekühlten Lösung von 10,3 g Glykokolläthylester ($^2/_{20}$ Mol.) in etwa 30 ccm Alkohol fügt man unter Umrühren und dauernder Kühlung in kleinen Portionen und im Laufe von etwa 20 Minuten eine Lösung von 16,2 g Benzochinon ($^3/_{20}$ Mol.) in 300 ccm warmem Alkohol, die auf Zimmertemperatur abgekühlt ist. Die Mischung färbt sich dabei tiefrot und

2. A. W. Hofmann, Jahresber. für Chemie 1863, 415. Hebebrand und Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1556 (1883). Nietzki und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1653 (1889).

scheidet sehr bald ein rotes Kristallpulver ab. Dies wird nach etwa einstündigem Aufbewahren in der Kältemischung abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug bei verschiedenen Versuchen fast übereinstimmend 8 g oder 51,6 % der Menge, die sich nach der Gleichung

$$C_6H_4O_2 + 2C_4H_9O_2N = C_{14}H_{18}O_6N_2 + 4H$$

berechnet. In Wirklichkeit ist die Ausbeute etwas besser, da der gewöhnliche Glykokollester, falls er nicht mit Bariumoxyd getrocknet ist, noch Wasser enthält.

Verdampft man die alkoholische Mutterlauge unter stark vermindertem Druck, so bleibt ein brauner Rückstand, der mehrmals mit Aether, zuerst kalt, dann warm ausgelaugt wurde. Der ungelöste Teil war ein braunes Pulver (4,8 g), das in Alkohol, Eisessig, Pyridin sich leicht löst. Zum Umlösen scheint warmes Nitrobenzol geeignet. Auf eine nähere Untersuchung habe ich verzichtet. In den ätherischen Auszügen ist das Hydrochinon enthalten. Zu seiner Gewinnung wurde der Aether verdampft und der Rückstand mit Chloroform ausgezogen. Dabei blieb das Hydrochinon als hellbraune Masse (5,6 g) zurück und konnte durch zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Aceton leicht gereinigt werden. Den in Chloroform löslichen Teil des Aetherauszuges, der eine teerartige Masse (3,5 g) bildete, habe ich nicht weiter untersucht.

Für die Analyse wurde der Diäthylester des Diglycinochinons mehrmals aus warmem Chloroform, wovon 80—100 Gewichtsteile zur Lösung nötig sind, umkristallisiert und entweder im Vakuumexsikkator oder bei 80° unter 12 mm Druck getrocknet.

0,1763 g Subst.: 0,3506 g CO_2; 0,0934 g H_2O.

0,1826 g Subst.: 0,3603 g CO_2; 0,0960 g H_2O.

0,1912 g Subst.: 14,6 ccm N über 50 %iger Kalilauge (17°, 758 mm). — 0,2114 g Subst.: 16,1 ccm N über 50 %iger Kalilauge (16°, 752 mm).

Für $C_{14}H_{18}O_6N_2$ (310,16):

Ber.: C 54,17; H 5,85; N 9,03.

Gef.: C 54,22; H 5,93; N 8,96.

Gef.: C 53,81; H 5,88; N 8,90.

Die Verbindung kristallisiert aus heißem Chloroform bei langsamem Erkalten in schönen, roten, scheinbar quadratischen Platten, die bei raschem Erhitzen bei 210° (korr. 215°) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. Bemerkenswert ist, daß die dunkelrote Farbe der festen Substanz beim Erwärmen auf etwa 160° hellrot wird, was auf einen Wechsel in der Struktur hindeutet. Sie ist in Wasser, Petroläther und Aether so gut wie unlöslich, auch in kaltem Alkohol ist sie recht schwer löslich. Aus heißem Alkohol, wovon auf 1 g ungefähr 270 ccm zur Lösung nötig sind, kristallisiert sie bei 0° zum größten Teil aus, und die Kristalle sind etwas dunkler als diejenigen aus Chloroform. In heißem Essigäther und heißem Toluol ist sie noch ziemlich schwer löslich, leichter wird sie von heißem Pyridin, Acetylentetrachlorid oder kochendem Amylalkohol aufgenommen. Sie löst sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. Verreibt man sie mit der 15fachen Menge Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19, so löst sie sich mit violetter Farbe, die aber beim Stehen bald schwächer wird und schließlich in Braun übergeht. Die Flüssigkeit scheidet gleichzeitig eine fast farblose

kristallinische Masse ab, die in Wasser ziemlich leicht, in starker Salzsäure aber viel schwerer löslich ist und sich wie ein Hydrochlorid verhält.

Charakteristisch ist die prächtig blauviolette Färbung, mit der der Ester des Diglycinochinons sich in kalter, alkoholischer Kalilauge löst. Die Färbung ist aber ziemlich unbeständig. In verdünnter, wässriger Natronlauge löst sich der Ester mit tiefroter Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelbraun umschlägt, während gleichzeitig ein ammoniakalischer Geruch auftritt.

Daß er noch die Gruppe des Glykokollesters enthält, ergibt sich aus folgendem Versuch: Zu einer stark gekühlten Lösung von 0,2 g in 25 ccm Chloroform wurde ein Gemisch von 0,5 ccm Brom und 2 ccm Chloroform zugegeben, dann filtriert, 15 Minuten bei Zimmertemperatur aufbewahrt und schließlich unter geringem Druck aus einem auf 25° erwärmten Bade verdampft. Als der Rückstand mit wenig warmem Chloroform aufgenommen wurde, blieben 0,1 g farblose Kristalle zurück. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol zeigten die feinen Nadeln den Bromgehalt des Glykokollesterhydrobromides.

0,2499 g Subst.: 0,2542 g AgBr.

Für $C_4H_9O_2N$,HBr (184,05):

Ber.: Br 43,44.

Gef.: Br 43,29.

Das Präparat schmolz gegen 172—173° (korr. 175—176°) unter schwacher Gasentwicklung, nachdem einige Grade vorher Sinterung eingetreten war. Zum Vergleich habe ich das Salz aus Glykokollester und Bromwasserstoff hergestellt und keinen Unterschied von obigem Präparat gefunden.

0,2324 g Subst.: 0,2376 g AgBr.
Ber.: Br 43,44.
Gef.: Br 43,51.

Diäthylester des Dialanino-chinons.

$C_6H_2O_2(NH.CH(CH_3).CO_2C_2H_5)_2$.

Zu einer Lösung von 14 g Chinon in 175 ccm trocknem Aether fügt man bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von 10 g di-Alaninäthylester mit etwa 10 ccm Aether und läßt 5 Stunden stehen. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst rot, nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation von Chinhydron, und später folgt die Abscheidung des Diäthylesters des Dialaninochinons in roten Nädelchen. Zum Schluß kühlt man durch eine Kältemischung, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Aether und kocht dann die Kristallmasse mit 20—25 ccm Chloroform aus. Dabei bleibt das Chinhydron zurück (ungefähr 4 g), und aus der Chloroformlösung kristallisiert beim starken Abkühlen der größte Teil des Diäthylesters des Dialaninochinons. Den Rest gewinnt man durch Fällung mit Petroläther. Die Ausbeute schwankte zwischen 5,8 und 6,2 g. Aus der ätherischen Lösung, die ziemlich viel Hydrochinon (etwa 2 g) enthält, kann man durch Eindampfen noch 1—1,5 g der roten Substanz gewinnen, indem man sie erst mit sehr verdünnter Salzsäure ausschüttelt, dann zum Sirup verdunstet, mit 20 ccm warmem Methylalkohol aufnimmt und diese Lösung 24 Stunden stehen läßt. Zur Reinigung wird sie in wenig heißem Methylalkohol gelöst und durch gute Abkühlung wieder abgeschieden. Zur Analyse wurde mehrmals aus Methylalkohol und Benzol

umkristallisiert und bei 80° unter 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1420 g Subst.: 0,2950 g CO_2; 0,0813 g H_2O.

0,1527 g Subst.: 0,3179 g CO_2; 0,0888 g H_2O.

0,1062 g Subst.: 7,6 ccm N über 33%iger Kalilauge (17°, 735 mm).

Für $C_{16}H_{22}O_6N_2$ (338,19):

Ber.: C 56,77; H 6,56; N 8,29.

Gef.: C 56,66, 56,78; H 6,41, 6,51; N 8,05.

Die Substanz kristallisiert in langgestreckten, schmalen Prismen von hellroter Farbe und schmilzt bei 140° (korr.) zu einer roten Flüssigkeit. Entsprechend dem niedrigeren Schmelzpunkt ist sie erheblich leichter löslich als das Derivat des Glykokollesters. So löst sie sich in heißem Wasser zwar schwer, aber doch in merklicher Menge mit hellroter Farbe und kristallisiert beim Erkalten sofort in sehr feinen, biegsamen Nadeln von blaßroter Farbe. Sie löst sich leicht in Aceton und Eisessig, dann sukzessive schwerer in Alkohol, Benzol, Aether Petroläther.

Bringt man zu der in Alkohol suspendierten Substanz kleine Mengen von Alkali, so geht sie mit feurig roter, ins Violette spielender Farbe in Lösung. Die Farbe verschwindet aber nach einiger Zeit und macht einem schmutzigen Braun Platz. Gleichzeitig bildet sich ein ziemlich dicker, schmutzig gelb- bis braunroter Niederschlag.

Diäthylester des Diglycino-toluchinons.

$C_6H(CH_3)O_2(NH.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$.

Zu einer Lösung von 10 g Toluchinon in 90 ccm ab-

solutem Alkohol fügt man bei etwa 10° eine Mischung von 5,6 g Glykokollester und 10 ccm Alkohol. Die Flüssigkeit färbt sich bald tiefrot und scheidet dann bei Abkühlung durch eine Kältemischung Kristalle ab, die nach einer Stunde abgesaugt und mit Petroläther gewaschen werden (2,6 g). Wird die Mutterlauge unter geringem Druck auf etwa $^1/_4$ eingeengt, so kristallisiert noch ungefähr 1 g. Die Gesamtausbeute beträgt also 3,6 g und ist etwas geringer als beim Benzochinon. Zur Analyse wurde mehrmals in heißem Aceton gelöst und durch Abkühlung auf 0° kristallisiert. Schließlich wurde unter 12 mm Druck bei 80° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1736 g Subst.: 0,3543 g CO_2; 0,0986 g H_2O.

0,1179 g Subst.: 9,0 ccm N über 33%iger Kalilauge (17°, 741 mm).

Für $C_{15}H_{20}O_6N_2$ (324,18):

Ber.: C 55,53; H 6,22; N 8,64.

Gef.: C 55,66; H 6,35; N 8,65.

Die Substanz schmilzt nach geringer vorheriger Sinterung gegen 160° (korr. 162°) zu einer dunklen Flüssigkeit. Sie löst sich in kochendem Wasser recht schwer und kristallisiert daraus in feinen Nädelchen. Sie ist im allgemeinen leichter löslich, als die Benzochinonverbindung. In heißem Aceton und Chloroform ist sie ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, dagegen sehr schwer in Petroläther. Aus einer Mischung von Essigäther und Petroläther habe ich sie in schön roten, meist sechsseitigen Blättchen von mehreren Millimetern Durchmesser erhalten. Beim raschen Auskristallisieren bilden sich vielfach ganz flache, spießartige Formen von ziegelroter Farbe.

Bringt man zu der in kaltem Alkohol suspendierten Substanz in kleinen Mengen Alkali, so entsteht im ersten Moment eine dunkelviolette Färbung, die aber sehr unbeständig ist. Sie wird sehr bald durch Dunkelrot verdrängt. Auch dies verschwindet nach kurzer Zeit, und es entsteht in der Flüssigkeit ein schmutziger Niederschlag.

Die vorstehende Arbeit wurde im I. chemischen Institut der Universität Berlin im Januar 1909 begonnen und im März 1910 beendet.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Fischer sage ich meinen ergebenen Dank für die Anregung zu der Arbeit und die Förderung, die er derselben hat zuteil werden lassen.

Lebenslauf.

Ich, Hans Schrader, bin am 30. Januar 1887 in Schwante, Kreis Osthavelland, als Sohn des Landwirts Albert Schrader geboren. Ich bin evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehöriger.

Nachdem ich von 1899 bis 1902 das Kadettenkorps Potsdam besucht, ging ich aus Interesse für die Naturwissenschaften an das Falk-Realgymnasium in Berlin und bestand am 10. September 1906 die Reifeprüfung. Dann studierte ich zwei Semester an der Technischen Hochschule Darmstadt Chemie und ging Michaelis 1907 an die Universität Berlin. Am 20. Mai 1908 bestand ich das anorganische, am 19. Dezember 1908 das organische Verbandsexamen, am 14. Juli 1910 die Promotionsprüfung.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen der Herren Dozenten Kolb, Zeissig, E. Fischer, Stock, Diels, Pschorr, van't Hoff, Neuberg, Riehl und sage ihnen an dieser Stelle meinen Dank.